

Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft.

1935, Nr. 4.

— Abteilung B (Abhandlungen) —

3. April.

117. R. Ch. Freidlina, A. N. Nesmejanow und K. A. Kozeschkow: Eine neue Methode zur Synthese von asymmetrischen quecksilberorganischen Verbindungen.

[Aus d. Laborat. für Organ. Chemie d. I. Universität Moskau.]

(Eingegangen am 23. Januar 1935.)

Während eine ganze Reihe von Methoden zur Synthese von quecksilberorganischen Verbindungen vom Typus R_2Hg oder $R.HgX$ bekannt ist, welche die Darstellung von Substanzen mit beliebigen Substituenten ermöglichen, sind die Wege zur Synthese von asymmetrischen Verbindungen $R.Hg.R'$ viel weniger erforscht. Diese für die Frage nach der relativen Elektronegativität, sowie für die Untersuchung von Symmetrisierungserscheinungen wichtigen Substanzen wurden zuerst von Hilpert und Grüttner¹⁾ durch Einwirkung von magnesiumorganischen Verbindungen nach Grignard auf Alkyl- (bzw. Aryl-)quecksilbersalze erhalten. Später wurde diese Methode auch von Steinkopf²⁾ verwendet.

Kharasch und Mitarbeiter³⁾ haben neben der Grignardschen Synthese, um die Einschränkungen, die diese letztere auferlegt (Unmöglichkeit der Darstellung von Verbindungen mit reaktionsfähigen Liganden) zu vermeiden, die Ausnutzung des thermischen Zerfalls der quecksilberorganischen Salze von Carbonsäuren vorgeschlagen. Doch ist diese Methode nur für die Carbonsäuren, die leicht Kohlensäure abspalten (wie z. B. Trinitrobenzoesäure), anwendbar.

Als Einzelfall für die Synthese von Substanzen dieser Art sei die von Hellermann⁴⁾ beschriebene Synthese von $R.Hg.CH_2.Cl$ aus $R.HgCl$ und Diazo-methan erwähnt.

Es wurde schon von uns gezeigt⁵⁾, daß eine große Reihe von Reaktionen existiert, die wir als Mercurierung in erweitertem Sinne bezeichnet haben, bei denen ein Hg-Atom andere Metallatome (Sn, Pb, Sb, As usw.)

¹⁾ Hilpert, Grüttner, B. **48**, 908 [1915].

²⁾ Steinkopf, A. **430**, 70 [1923].

³⁾ Kharasch, Marker, Journ. Amer. chem. Soc. **48**, 3130 [1926]; Kharasch, Flenner, Journ. Amer. chem. Soc. **54**, 674 [1932]; Kharasch, Grafflin, Journ. Amer. chem. Soc. **47**, 1948 [1925].

⁴⁾ Hellermann, Journ. Amer. chem. Soc. **54**, 2859 [1932].

⁵⁾ Nesmejanow, Kozeschkow, B. **67**, 317 [1934].

oder Metalloidatome (B in R.B(OH)₂, J in R.JO₂) ersetzt, die zuerst mit Arylgruppen verbunden waren. Auf diese Weise wird das Quecksilberatom bis zu R.HgX im neutralen, bis zu R₂Hg im alkalischen Medium aryliert, was teils experimentell nachgewiesen, teils sich voraussehen ließ. So wurde die von uns vorausgesagte⁶⁾ Erweiterung der Michaelisschen⁷⁾ Reaktion: $\text{HgCl}_2 + \text{R.B(OH)}_2 \rightarrow \text{R.HgCl}$ für die Darstellung von R₂Hg bei der Einwirkung von HgO statt HgCl₂ auf Aryl-borsäuren von Challenger⁸⁾ später experimentell bestätigt.

Da auch die Verbindungen vom Typus R.HgOH im alkalischen Medium durch alle erwähnten Reagenzien arylierbar sind, kann man diese Reaktionen nicht nur zur Synthese von R₂Hg, sondern auch als eine neue Methode zur Darstellung von asymmetrischen quecksilberorganischen Verbindungen mit Erfolg verwenden. Wir haben die folgenden Umsetzungen dieser Art untersucht: $2 \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{Hg} \cdot \text{OH} + (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SnO} = 2 \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{Hg} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 + \text{H}_2\text{SnO}_3$ (I), $2 \text{CH}_3 \cdot \text{Hg} \cdot \text{OH} + (\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7)_2\text{SnO} = 2 \text{CH}_3 \cdot \text{Hg} \cdot (\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7) + \text{H}_2\text{SnO}_3$ (II), $2 p\text{-NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{Hg} \cdot \text{OH} + (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SnO} = 2 p\text{-NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{Hg} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 + \text{H}_2\text{SnO}_3$ (III), $2 m\text{-NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{Hg} \cdot \text{OH} + (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SnO} = 2 m\text{-NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{Hg} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 + \text{H}_2\text{SnO}_3$ (IV), $\text{CH}_3 \cdot \text{Hg} \cdot \text{OH} + \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{B(OH)}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{Hg} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 + \text{H}_3\text{BO}_3$ (V), $2 p\text{-Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SbO} + 2 \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Hg} \cdot \text{OH} = 2 \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Hg} \cdot (p\text{-C}_6\text{H}_4 \cdot \text{Cl}) + \text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$ (VI).

Diese Beispiele zeigen, daß wahrscheinlich jede Organometall- bzw. -metalloidverbindung die (in erweitertem Sinne) mercurierbar ist, als Arylierungsmittel bei Darstellung von asymmetrischen quecksilberorganischen Verbindungen dienen kann. Da einerseits z. B. Aryl-stibinhalogenide mit Substituenten im Benzolkern mittels Diazo-Synthese zugänglich sind, andererseits die Ausgangs-Organoquecksilbersalze sich nach den verschiedensten Methoden darstellen lassen, so dürften mit Hilfe der hier beschriebenen Methode beliebige Substanzen vom Typus R.Hg.R' mit den mannigfaltigsten Substituenten (mit Ausnahme von nur rein aliphatischen Körpern) erhältlich sein. Für ihre Durchführung erfordert die Reaktion nur einige Minuten; sie wird durch Zusammengießen von siedenden Lösungen der organischen Quecksilbersalze und der Arylierungsmittel in wäßrig-alkoholischem Alkali unter raschem Erkaltenlassen des nicht über etwa 80° erhitzten Reaktionsgemisches verwirklicht.

Als Individualitäts-Beweis für die festen Substanzen wurde das gewöhnliche Verfahren (d. h. die Unveränderlichkeit des endgültigen Schmelzpunktes und die Analyse) angewandt. Für einige flüssige (aliphatisch-aromatische) Verbindungen, deren Destillation selbst im Vakuum infolge ihrer Neigung zur Symmetrisierung unmöglich war, wurde von uns für den Homogenitäts-Beweis vorsichtiges (unter 100°) Erwärmen bei 10—15 mm Druck durchgeführt; das Fehlen von symmetrischen, im Vakuum niedrigsiedenden Dialkylquecksilberverbindungen in der sorgfältig abgekühlten Vorlage weist dann darauf hin, daß im Destillationskolben die Substanz einheitlich ist. Nur in diesem Falle kann man die Analyse als einen bestimmten Beweis der Individualität betrachten. Außerdem wurde für den Beweis der Individualität die von Kharasch vorgeschlagene elegante Reaktion mit Chlorwasserstoff benutzt. Wir haben dabei in keinem Falle ein Gemisch von

⁶⁾ l. c.

⁷⁾ Michaelis, B. 27, 244 [1894].

⁸⁾ Challenger, Journ. chem. Soc. London 1934, 405.

Organoquecksilbersalzen erhalten. Mit Ausnahme des Methyl- und Äthylphenyl-quecksilbers sind alle beschriebenen asymmetrischen Quecksilberverbindungen von uns zum ersten Mal erhalten worden.

Die als Ausgangsmaterial dienenden Organozinnverbindungen wurden nach Kozeschkow⁹⁾, die Organoquecksilberverbindungen mit NO₂-Gruppen im Kern nach Nesmejanow^{10) 11)} dargestellt.

Beschreibung der Versuche.

Äthyl-phenyl-quecksilber.

Nach dem Zusammengießen von 5 g (0.016 Mol.) Äthyl-quecksilberbromid in 50 ccm siedendem Alkohol, 5 ccm wäßriger 20-proz. Natronlauge und 2.8 g (0.008 Mol.) Diphenyl-dichlor-stannan in 5 ccm siedendem Alkohol wurde das Reaktionsgemisch erkalten gelassen, mit 200 ccm Wasser verdünnt und mit Äther sorgfältig extrahiert. Die ätherische Schicht wurde mit Wasser gewaschen und über Calciumchlorid getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde der Rückstand bei 10 mm Druck auf 100° erhitzt. In der mit fester Kohlensäure abgekühlten Vorlage ist kein Destillat, d. h. kein Diäthylquecksilber, festzustellen (Sdp. des Diäthylquecksilbers 159°¹²⁾ bei Atmosphärendruck). Die Ausbeute an Äthyl-phenyl-quecksilber beträgt 4.5 g (d. h. 92% d. Th.).

0.2100 g Sbst.: 0.1596 g HgS.

C₈H₁₀Hg. Ber. Hg 65.41. Gef. Hg 65.53.

Fügt man zu der Lösung des nach dem obenerwähnten Verfahren dargestellten Äthyl-phenyl-quecksilbers (1.6 g in 5 ccm Alkohol) 1 ccm Chlorwasserstoffsäure, so wird 1.3 g Äthyl-quecksilberchlorid (quantitative Ausbeute) erhalten. Schmp. von nicht umgelöstem Produkt 192°; Äthyl-quecksilberchlorid: Schmp. 192.5°¹³⁾.

Methyl- α -naphthyl-quecksilber.

Zur siedenden Lösung von 2.3 g (0.0068 Mol.) Methyl-quecksilberjodid in 50 ccm Alkohol wurden 5 ccm wäßriger 20-proz. Natronlauge und dann 1.5 g (0.0034 Mol.) Di- α -naphthyl-stannan in 60 ccm Alkohol hinzugefügt. Das noch heiße Reaktionsgemisch wurde abfiltriert und das Filtrat mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt; hierbei schied sich das Methyl- α -naphthyl-quecksilber als Suspension aus, die sich nach etwa 1 Stde. in einen festen Niederschlag verwandelt hatte, der abfiltriert wurde. Die Ausbeute betrug 1.95 g (85% d. Th.). Nach 2-maligem Umlösen aus Ligroin blieb der Schmp. bei 84—86° konstant. Die Symmetrisationsgeschwindigkeit ist selbst beim Schmp. unbedeutend, da die geschmolzene und wieder erkaltete Probe ihren Schmp. nicht änderte.

0.2892 g Sbst.: 0.1982 g HgS. — 0.1491 g Sbst.: 0.2096 CO₂.

C₁₁H₁₀Hg. Ber. Hg 58.54, C 38.52. Gef. Hg 59.09, C 38.34.

⁹⁾ Kozeschkow, B. **62**, 996 [1929]; Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **61**, 1385 [1929].

¹⁰⁾ Nesmejanow, Gluschnew, Epifansky, Flegontow, B. **67**, 130 [1934].

¹¹⁾ Nesmejanow, B. **62**, 1010 [1929].

¹²⁾ Whitmore, „Organic compounds of mercury“ [1921], S. 92.

¹³⁾ *ibid.*, S. 97.

Methyl- α -naphthyl-quecksilber ist sehr leicht löslich in Benzol, Äther, Äthylacetat, Aceton, Chloroform; schwer löslich in der Kälte in Alkohol, Petroläther und Ligroin.

0.3 g Methyl- α -naphthyl-quecksilber wurden in 10 ccm mit Chlorwasserstoff gesättigtem Alkohol gelöst. Nach 48 Stdn. wurde die Lösung mit 20 ccm Wasser verdünnt, das ausgeschiedene Naphthalin mit Wasser sorgfältig gewaschen und getrocknet. Es wog 0.095 g = 86% d. Th.

p-Nitrophenyl-phenyl-quecksilber.

Die siedende Lösung von 1.9 g (0.005 Mol.) *p*-Nitrophenyl-quecksilberchlorid in 120 ccm Alkohol wurde mit 5 ccm wäßriger 20-proz. Natronlauge und 1 g (0.003 Mol.) Diphenyl-dichlor-stannan in 20 ccm Alkohol vermischt, das Gemisch heiß abfiltriert und das Filtrat mit 100 ccm Wasser verdünnt. Die gebildete Suspension wurde nach der Sedimentation (15—20 Min.) abgesaugt. Der Niederschlag wog 2.1 g (quantitative Ausbeute) und bestand aus *p*-Nitrophenyl-phenyl-quecksilber. Nach dem 2-maligen Umlösen aus Benzol: Schmp. 144—145° (unt. Zers.).

0.1389 g, 0.1781 g Sbst.: 0.0807 g, 0.1038 g HgS.

$C_{12}H_9O_2NHg$. Ber. Hg 50.19. Gef. Hg 50.09, 50.25.

p-Nitrophenyl-phenyl-quecksilber ist leicht löslich in Benzol und Äthylacetat, weniger in Äther, sehr wenig in Petroläther und Ligroin.

0.1 g der Substanz wurde mit 5 ccm mit Chlorwasserstoff gesättigtem Alkohol übergossen und 30 Stdn. stehen gelassen. Nach dem Verdünnen mit 20 ccm Wasser wurde der entstandene Niederschlag abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Das Gewicht des *p*-Nitrophenyl-quecksilberchlorids betrug 0.06 g = 66% d. Th. Die Substanz schmolz bei 267—268°, die Mischprobe mit *p*-Nitrophenyl-quecksilberchlorid (nach Dimroth¹⁴): Schmp. 265—266° bei 265—266°. Die Mischprobe mit Phenyl-quecksilberchlorid (nach Nesmejanow¹¹): Schmp. 258° ergab den Schmp. 224°. Das alkohol-wäßrige Filtrat färbte sich mit Schwefelwasserstoff schwarz, was auf eine teilweise Abspaltung von beiden Radikalen hinweist.

m-Nitrophenyl-phenyl-quecksilber.

Nach dem Zusammengießen von 1.4 g (0.004 Mol.) *m*-Nitrophenyl-quecksilberchlorid in 130 ccm siedendem Alkohol, 5 ccm wäßriger 20-proz. Natronlauge und 0.7 g (0.002 Mol.) Diphenyl-dichlor-stannan in 10 ccm siedendem Alkohol, wurde das Gemisch heiß abfiltriert, mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und der ausgeschiedene, feine Niederschlag abgesaugt. Die aus Benzol, dann aus Ligroin umgelöste Substanz schmolz bei 113—115° zu einer trüben Flüssigkeit. Ausbeute 1.3 g (87% d. Th.).

0.1122 g Sbst.: 0.0657 g HgS. — 0.1190 g Sbst.: 0.0702 g HgS.

$C_{12}H_9O_2NHg$. Ber. Hg 50.19. Gef. Hg 50.49, 50.86.

m-Nitrophenyl-phenyl-quecksilber steht in seiner Löslichkeit den *p*-Isomeren nahe. Es kann auch aus Phenyl-trichlor-stannan und *m*-Nitrophenyl-quecksilberchlorid synthetisiert werden (Ausbeute dabei 73% d. Th.). Der Schmelzpunkt und die anderen Eigenschaften des

¹⁴) Dimroth, B. 35, 2032 [1902].

Produktes sind mit denen des aus Diphenyl-dichlor-stannan dargestellten *m*-Nitrophenyl-phenyl-quecksilbers identisch.

0.18 g *m*-Nitrophenyl-phenyl-quecksilber wurden mit 10 ccm Alkohol (mit Chlorwasserstoff gesättigt) übergossen und 15 Stdn. stehen gelassen. Nach dem Verdünnen mit 20 ccm Wasser wurden 0.14 g (92% d. Th.) *m*-Nitrophenyl-quecksilberchlorid gesammelt, das analog wie beim *p*-Isomeren identifiziert wurde.

Methyl-phenyl-quecksilber.

Nach dem Zusammengießen von 3.4 g (0.01 Mol.) Methyl-quecksilberjodid in siedendem Alkohol, 1.2 g (0.01 Mol.) Phenyl-borsäure in 20 ccm siedend. Alkohol und 5 ccm 20-proz. Natronlauge wurde das Gemisch mit dem 2-fachen Volumen Wasser verdünnt, mit Äther extrahiert, die Ätherschicht mit 25-proz. Natronlauge, dann mit Wasser gewaschen und getrocknet (Calciumchlorid). Nach dem Abdestillieren des Äthers wog das Reaktionsprodukt 1.85 g (81% d. Th.). Die Abwesenheit von Dimethylquecksilber wurde wie beim Äthyl-phenyl-quecksilber (s. oben) festgestellt.

0.1950 g Sbst.: 0.1530 g HgS.

C_7H_8Hg . Ber. Hg 68.52. Gef. Hg 67.65.

Bei der Behandlung mit Chlorwasserstoff erhält man Methyl-quecksilberchlorid (Ausbeute 90% d. Th.).

p-Chlorphenyl-benzyl-quecksilber.

2 g (0.08 Mol.) *p*-Chlorphenyl-stibinoxid in 200 ccm siedend. Alkohol, 5 ccm 20-proz. Natronlauge und 2.6 g (0.08 Mol.) einer siedenden alkohol. Lösung von Benzyl-quecksilberchlorid wurden vermischt, das heiße Gemisch abfiltriert, das Filtrat mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt, der im Laufe von etwa 2 Stdn. entstandene Niederschlag abgesaugt, getrocknet und gewogen. Ausbeute 56% d. Th. Der endgültige Schmelzpunkt nach 2-maligem Umlösen aus Ligroin lag bei 104—108°.

0.1712 g Sbst.: 0.0975 g HgS.

$C_{13}H_{11}ClHg$. Ber. Hg 49.76. Gef. Hg 49.1.

p-Chlorphenyl-benzyl-quecksilber ist leicht löslich in Benzol und Äthylacetat in der Kälte, in Ligroin beim Erhitzen. Mit alkohol. Chlorwasserstoffsäure liefert es mit 91% d. Th. Ausbeute Benzyl-quecksilberchlorid vom Schmp. 102—105° (Whitmore, l. c.: 104°); Mischprobe mit reinem Benzyl-quecksilberchlorid: 103—105°.